

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masanori SUZUKI, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: TONER FOR FORMING COLOR IMAGE, IMAGE FORMING APPARATUS, AND TONER CONTAINER

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-244496	August 26, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 2 6 日
Date of Application:

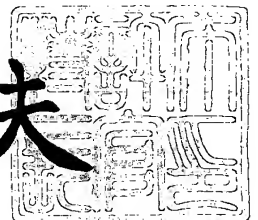
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 4 4 4 9 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 4 4 4 9 6]

出 願 人 株式会社リコー
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 6 4 7 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 0200653

【提出日】 平成14年 8月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 画像形成用カラートナー、画像形成装置及びトナー容器

【請求項の数】 11

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 鈴木 政則

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 斉藤 拓也

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 山下 裕士

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 渡辺 陽一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 高田 毅

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 杉山 恒心

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 望月 賢

【発明者】**【住所又は居所】** 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内**【氏名】** 岩本 康敬**【発明者】****【住所又は居所】** 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内**【氏名】** 小池 孝幸**【特許出願人】****【識別番号】** 000006747**【氏名又は名称】** 株式会社リコー**【代表者】** 桜井 正光**【代理人】****【識別番号】** 100105681**【弁理士】****【氏名又は名称】** 武井 秀彦**【手数料の表示】****【納付方法】** 予納**【予納台帳番号】** 039653**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9808993**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成用カラートナー、画像形成装置及びトナー容器

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機溶媒中にウレア結合し得る変性ポリエステル系樹脂を含むトナー組成物材料を離型剤を含む水系媒体中に溶解させ、水系媒体中で重付加反応させ、この分散液の溶媒を除去、洗浄して得られる離型剤を含有したトナーであって、バインダー樹脂中に前記離型剤を含有する変性体樹脂が非溶解状態で分散され、かつ該変性体樹脂は、少なくとも離型剤の一部が平均エステル基濃度 8 ～ 3 0 重量%のビニルモノマーで変性されていることを特徴とする画像形成用カラートナー。

【請求項 2】 前記トナー中のバインダー樹脂がテトラヒドロフラン（THF）不溶解成分を含有し、THF 溶解成分のGPCによる重量平均分子量が 1 0 , 0 0 0 ～ 5 0 , 0 0 0 であることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成用カラートナー。

【請求項 3】 バインダー樹脂及び着色剤を予め水と共に混練させたトナー組成物材料を用いることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の画像形成用カラートナー

【請求項 4】 前記離型剤が、カルナウバワックス、モンタンワックス、酸化ライスワックス、合成エステルワックスの中から選ばれる少なくとも 1 種からなることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の画像形成用カラートナー。

【請求項 5】 前記変性体樹脂を構成する離型剤が、ポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の画像形成用カラートナー。

【請求項 6】 前記変性体樹脂の含有量 Y と離型剤 X の含有量との重量比 Y / X が 0 . 1 ～ 3 であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の画像形成用カラートナー。

【請求項 7】 重量平均粒径が 2 . 5 ～ 8 . 0 μ m で、（重量平均粒径／個数平均粒径）が 1 . 2 5 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか

に記載の画像形成用カラートナー。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の画像形成用カラートナーとキャリアよりなることを特徴とする現像剤。

【請求項 9】 静電荷像保持体表面に形成したトナー像を転写媒体に転写した後、該トナー像を有端もしくは無端ベルトと接触させながらトナー像を定着する画像形成装置であって、該トナー像を形成するトナーとして、請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載のカラートナーを用いることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 1 0】 請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の画像形成用カラートナーが充填されたことを特徴とするトナー容器。

【請求項 1 1】 請求項 1 0 に記載のトナー容器が装着されたことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真や静電記録などにおいて、感光体表面に形成された静電荷像を顕像化する静電荷像現像用トナー、及び該トナーを用いた現像剤、画像形成装置及びカラートナーが収納されたトナー容器に関する。

【0 0 0 2】

【従来技術】

電子写真法、静電印刷法、静電記録法等で形成される静電荷像は、乾式法の場合には、帯電付与部材により摩擦帯電されたバインダー樹脂及び着色剤を主成分とする乾式トナーにより現像された後、コピー紙上に転写・定着される。このとき、高画質の画像を得るためには、感光体上に形成された潜像を、どのような状況においても忠実にトナーを用いて現像できるかが最も重要な技術課題の一つであり、現在各種検討がなされている。

【0 0 0 3】

この高画質を達成するために現像剤に求められる特性としては、保存性（耐ブロッキング性）、搬送性、現像性、転写性、帯電性、定着性等が挙げられる。

一般に、乾式のトナー像を記録媒体に定着する方法としては、平滑な表面を持

ったローラやベルトを加熱しトナーと圧着する接触加熱定着方法が多用されている。この方法の場合、熱効率が高く高速定着が可能であり、カラートナーに光沢や透明性を与えることが可能であるという利点がある反面、加熱定着部材表面と熔融状態のトナーとを加圧下で接触させた後剥離するために、トナー像の一部が定着ローラ表面に付着して別の画像上に転移する、いわゆるオフセット現象が生じる。このオフセット現象を防止することを目的として、離型性に優れたシリコーンゴムやフッ素樹脂で定着ローラ表面を形成し、さらにその定着ローラ表面にシリコーンオイル等の離型オイルを塗布する方法が一般に採用されていた。この方法は、トナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、離型オイルを供給するための装置が必要であり、定着装置が大型化しコスト高になってしまふ。このためモノクロトナーでは、熔融したトナーが内部破断しないように結着樹脂（バインダー樹脂）の分子量分布の調整等でトナーの熔融時の粘弾性を高め、さらにトナー中にワックス等の離型剤を含有させることにより、定着ローラに離型オイルを塗布しない、あるいはオイル塗布量をごく微量とする方法が採用される傾向にある。

【0004】

しかしながら、フルカラー電子写真法によるカラー画像形成では、一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナー又はそれに黒色を加えた4色のカラートナーを積層させて全ての色の再現を行なうものであり、色再現性に優れ、鮮明なフルカラー画像を与えるトナーが必要とされている。鮮明なフルカラー画像を得るには、定着されたトナー画像表面をある程度平滑にして光散乱を減少させる必要があり、熔融時の粘弾性を低下させねばならず、フルカラー画像形成の場合には光沢のないモノクロトナーよりもオフセットし易く、定着装置のオイルレス化や微量塗布化がより困難となる。また、トナー中に離型剤を含有させると、トナーの付着性が高まって転写紙への転写性が低下し、さらにトナー中の離型剤がキャリア等の摩擦帯電部材を汚染し帯電性を低下させることにより現像剤の耐久性が低下するという問題を生じる。

【0005】

定着方法については、いわゆる装置構成が簡易で取扱いが容易な熱ローラ定着

方式が採用されている例が多い。しかしながら、上述の従来多用されてきた熱ローラ定着では、以下のような問題を含む。

(1) 熱ローラが所定温度に達するまでのウエイト時間がある。

(2) 記録材の通過あるいは他の外的要因で加熱ローラの温度が変動することによる定着不良やオフセット現象を防止するために、加熱ローラを最適な温度に維持する必要があり、このためには加熱ローラあるいは加熱体の熱容量を大きくしなければならない。

また、一般的に粘性の低いフルカラートナーにおいては、

(3) ローラの曲率のため、オフセットや排紙時のローラへの巻き付きの問題もあり、離型オイルを塗布することと、そのオイルタンクを備えることが必要であった。

【0 0 0 6】

これらの問題に対して、ベルト加熱定着方式が提案され、さらにベルト定着でオイルを塗布しない方式（オイルレス方式）や微量塗布の方式が提案されている。しかし、前記のようにフルカラーのローラ定着方式では、厚みのある弾性体からなるローラを使用する場合が多く、高い圧力がかかっていることが多いのに比較して、ベルト定着方式での加圧は小さく、高光沢を得る手段としての加圧の効果は少ない。

【0 0 0 7】

ベルト定着で高光沢を得る方法としては以下に示すような方法がある。

特開平 2 - 1 6 0 2 5 0 号公報には、平均粒径と微粉、粗粉の含有量を規定し、トナー層表面に凸凹をなくす方法が記載されている。しかし、この方法の場合、記録媒体上に凹凸が少なくトナーが付着していても、光沢のある画像が得られるとは限らない。

また、平滑性を上げて高光沢を得る方法として以下に示す方法がある。

特開平 1 1 - 1 2 5 9 4 8 号公報では、OHPシート上の画像の表面粗度を規定する方法が記載されている。しかし、この方法の場合、OHPシートと紙では表面性が違うため、OHPシート上の画像の表面粗さを規定しても、紙の表面性によってはオフセット性や光沢性が良好とは言えない。

【 0 0 0 8 】

一方、これまでフルカラー画像では高光沢画像が多く望まれていたが、プリンタの出力用としての需要が多くなったことから、あまり高すぎる光沢は嫌われる場合もある。また、光沢のない画像が望まれる場合もある。したがって、場合によって異なる光沢の画像が得られることが要求されている。この課題に対して、特開平 4 - 1 9 4 9 6 7 号公報のように 1 つの定着装置で高光沢と非光沢を選択できる定着方式が提案されている。しかし、高光沢を得る条件は、オフセット発生に対しては不利な方向となるため、条件次第ではオフセットに対する余裕度が不十分な場合がある。特に、ベタ部ではオフセットが発生しないが、ハーフトーン部ではオフセットとなる（微少オフセット）問題もある。

また、条件による光沢の変化程度次第では、変化が大きすぎ、各条件での光沢レベルが不安定になる場合がある。

【 0 0 0 9 】

このような状況においてトナーに関して従来提案されている事柄は、例えば、特開平 8 - 2 2 0 8 0 8 号公報では軟化点 9 0 ~ 1 2 0 ℃ の線型ポリエステル樹脂とカルナバワックスを用いたトナーが、特開平 9 - 1 0 6 1 0 5 号公報では互いに相溶する軟化点の異なる樹脂とワックスからなるトナーが、特開平 9 - 3 0 4 9 6 4 号公報ではポリエステル樹脂とワックスの熔融粘度を規定したトナーが、特開平 1 0 - 2 9 3 4 2 5 号公報では軟化点 9 0 ~ 1 2 0 ℃ のポリエステル樹脂とライスワックス、カルナバワックス及びシリコンオイル含有したトナーが、特開平 5 - 6 1 2 4 2 号公報ではワックス内包型の重合法トナーがそれぞれ提案されている。しかし、これらのトナーはいずれも、適度な光沢を持たせながら、定着ローラに離型オイルを塗布しない、あるいはオイル塗布量をごく微量とした定着方法でも、オフセット防止性が未だ不十分である上、転写性、耐久性、湿度に対する帯電の安定性、粉碎性に優れたトナーとはなっていない。

【 0 0 1 0 】

近年、市場では高品質の画像に対する要求が高まり、従来のような重量平均粒径が 9 ~ 1 5 μm のトナーでは十分な高画質が得られなくなっており、さらに小粒径のトナーが求められている。

トナーは小粒径になればなるほど、その比表面積が大きくなることから、母体の着色粒子の粉体流動性は低下し、流動性付与のために表面処理剤としての添加剤の多量外添が必要とされ、所望の流動性を得ようとするとう上記副作用がより顕著に見られる方向となっていた。また、ストレス等による離型剤の遊離が生じたり、特に粉碎法で作られるトナーでは、その製造時に分子量分布が狭く、もろい離型剤が粉碎界面となりやすいために、離型剤自身の表面への露出が生じたり、微粉に多く含まれることがあった。したがって、高画質化のためのトナー小粒径化は、フィルミングに対して更に厳しくなる。

【 0 0 1 1 】

これらの問題を解決するためには、小粒径で且つ狭い粒径分布を有するトナーが理想的であると考えられるが、従来の粉碎トナーは、熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、オフセット防止剤などを熔融混合して均一に分散させ、得られた組成物を粉碎、分級することによりトナーを製造しており、このようなトナー製造法では、高範囲の粒径分布が形成され易く、良好な解像度と階調性のある複写画像を得ようとするとう、例えば、粒径 $5\ \mu\text{m}$ 以下の微粉と $20\ \mu\text{m}$ 以上の粗粉を分級により除去しなければならず、収率が非常に低くなるとう欠点がある。特にカラートナーの場合、粉碎法では、着色剤や帯電制御剤などを熱可塑性樹脂中に均一に分散することが困難である。配合剤の不均一な分散は、トナーの流動性、現像性、耐久性、画像品質などに悪影響を及ぼしてしまう。

【 0 0 1 2 】

近年、これらの粉碎法における問題点を克服するために、重合法によるトナーの製造方法が提案され、実施されている。重合法によれば、従来の粉碎工程、練り工程を省くことができ、省エネルギー、生産時間の短縮、工程収率の向上等、コスト削減の寄与が大きく、さらに、トナー粒子を小粒径にすると同時に粒度分布も粉碎法に較べてシャープな分布にすることが容易で、高画質化への寄与も大きい。公知技術としては、例えば懸濁重合法、乳化重合法、ポリマー懸濁法などが知られている。

【 0 0 1 3 】

懸濁重合法は、重合性単量体および重合開始剤と着色剤などのトナー組成物材

料を、分散剤の存在する水系媒体中に懸濁した後、重合させることによってトナー粒子を得る方法である。この方法の問題点としては、使用できる原材料がスチレン-アクリル樹脂に限定されるため、特にフルカレートナーに好適なポリエステルを適用することができないこと、低温定着性と耐ホットオフセット性を両立させるための分子量分布の2山化や、微妙な制御が困難であること、得られる形状が球形であるためクリーニング不良が起こりやすいこと、などが挙げられる。

【0014】

乳化重合法は、重合性単量体と重合開始剤を界面活性剤を含有する水中に乳化して重合し、得られた微小粒子を凝集・融着させてトナー粒子を得る方法である。この方法は不定形の粒子を得ることができるため、クリーニング性においては懸濁重合トナーより優れる。しかし、懸濁重合法と同様にポリエステルの使用が難しく、分子量制御も困難であることに加え、界面活性剤が水洗浄工程を経ても表面だけでなく粒子内部にも多量に残存し、トナーの帯電の環境安定性を損ない、かつ帯電量分布を広げ、得られた画像の地汚れが不良となる。また、残存する界面活性剤により、感光体や帯電ローラ、現像ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまうなどの問題がある。

【0015】

ポリマー懸濁法は、結着樹脂としてのポリマーおよびトナー組成物材料を低沸点有機溶媒などの揮発性溶剤に分散、溶解させ、これを分散剤の存在する水系媒体中で乳化、液滴化した後に揮発性溶剤を除去するものであり、重合反応を伴わない水中造粒法である。この方法はポリエステルを使用できる点において優れるが、トナー組成物材料を溶剤に分散または溶解させる工程を含むため、高分子量、架橋型樹脂を使用することができず、造粒するだけであって、分子量設計を伴う重合反応調節ができないので、定着特性の制御が充分にできないという問題がある。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、適度な画像光沢を与えるとともに色再現性に優れ、定着ローラに離型オイルを塗布しない、あるいはオイル塗布量をごく微量とした定着方法でも充

分なオフセット防止性があると同時に、転写性、耐久性、湿度に対する帯電の安定性に優れたカラートナー、該トナーを用いる画像形成装置及び該トナーを充填したトナー容器を提供することをその課題とする。また、本発明は、定着部が所定温度に達するまでのウエイト時間が短いベルト加熱定着を用いても、適度な画像光沢があり色再現性に優れ、離型オイルを塗布しない、あるいはオイル塗布量をごく微量とした定着方法でも十分なオフセット防止性があると同時に転写性、耐久性、湿度に対する帯電の安定性に優れたカラートナー、該トナーを用いる画像形成装置及び該トナーを充填したトナー容器を提供することを他の課題とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、上記課題は、本発明の（１）「有機溶媒中にウレア結合し得る変性ポリエステル系樹脂を含むトナー組成物材料を離型剤を含む水系媒体中に溶解させ、水系媒体中で重付加反応させ、この分散液の溶媒を除去、洗浄して得られる離型剤を含有したトナーであって、バインダー樹脂中に前記離型剤を含有する変性体樹脂が非溶解状態で分散され、かつ該変性体樹脂は、少なくとも離型剤の一部が平均エステル基濃度 8 ～ 30 重量%のビニルモノマーで変性されていることを特徴とする画像形成用カラートナー」、

（２）「前記トナー中のバインダー樹脂がテトラヒドロフラン（THF）不溶解成分を含有し、THF 溶解成分のGPCによる重量平均分子量が 10,000 ～ 50,000 であることを特徴とする前記第（１）項に記載の画像形成用カラートナー」、

（３）「バインダー樹脂及び着色剤を予め水と共に混練させたトナー組成物材料を用いることを特徴とする前記第（１）項または第（２）項に記載の画像形成用カラートナー」、

（４）「前記離型剤が、カルナウバワックス、モンタンワックス、酸化ライスワックス、合成エステルワックスの中から選ばれる少なくとも 1 種からなることを

特徴とする前記第（１）項乃至第（３）項のいずれかに記載の画像形成用カラートナー」、

（５）「前記変性体樹脂を構成する離型剤が、ポリオレフィン系樹脂であること
を特徴とする前記第（１）項乃至第（４）項のいずれかに記載の画像形成用カラートナー」、

（６）「前記変性体樹脂の含有量 Y と離型剤 X の含有量との重量比 Y/X が 0.1 ～ 3 であることを特徴とする前記第（１）項乃至第（５）項のいずれかに記載の画像形成用カラートナー」、

（７）「重量平均粒径が 2.5 ～ 8.0 μm で、（重量平均粒径／子数平均粒径）が 1.25 以下であることを特徴とする前記第（１）項乃至第（６）項の何れかに記載の画像系正用カラートナー」によって解決される。

【 0 0 1 8 】

また、上記課題は、本発明の（８）「前記第（１）項乃至第（７）項のいずれかに記載の画像形成用カラートナーとキャリアよりなることを特徴とする現像剤」によって解決される。

【 0 0 1 9 】

また、上記課題は、本発明の（９）「静電荷像保持体表面に形成したトナー像を転写媒体に転写した後、該トナー像を有端もしくは無端ベルトと接触させながらトナー像を定着する画像形成装置であって、該トナー像を形成するトナーとして、前記第（１）項乃至第（７）項のいずれかに記載のカラートナーを用いることを特徴とする画像形成装置」によって解決される。

【 0 0 2 0 】

また、上記課題は、本発明の（１０）「前記第（１）項乃至第（７）項のいずれかに記載の画像形成用カラートナーが充填されたことを特徴とするトナー容器」によって解決される。

【 0 0 2 1 】

また、上記課題は、本発明の（１１）「前記第（１０）項に記載のトナー容器が装着されたことを特徴とする画像形成装置」によって解決される。

【 0 0 2 2 】

本発明で用いる変性体樹脂において、その一部を構成するワックスは、通常、 $80 \sim 170^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $90 \sim 160^{\circ}\text{C}$ の軟化点を有する。その数平均分子量 (M_n) は $500 \sim 15,000$ 、好ましくは $1,000 \sim 5,000$ であり、その重量平均分子量 (M_w) は $(800) \sim (100,000)$ 、好ましくは $1,500 \sim 60,000$ である。 M_w/M_n は $1.1 \sim 7.0$ 、好ましくは $1.3 \sim 4.0$ である。

この側鎖中の平均エステル基濃度は $8 \sim 30$ 重量%，好ましくは $10 \sim 25$ 重量%である。

【0024】

本発明で用いる前記変性体樹脂において、その数平均分子量 (M_n) は $1,500 \sim 100,000$ 、好ましくは $2,800 \sim 20,000$ である。その重量平均分子量 (M_w) は $2,000 \sim 100,000$ 、好ましくは $5,000 \sim 50,000$ である。その M_w/M_n は $1.1 \sim 4.0$ 、好ましくは $3 \sim 3.0$ である。そのガラス転移点は $40 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$ である。その軟化点は $80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $90 \sim 130^{\circ}\text{C}$ である。

【0025】

本発明のトナーにおいて、その離型剤ワックスは、その少なくとも一部が変性体樹脂中に内包されている。この場合の内包とは、「変性体樹脂のワックス部位と離型剤ワックスの相溶性が良好なため、選択的に変性体樹脂のワックス部位に離型剤ワックスが取り込まれること又は付着していること」を意味する。

変性体樹脂中に含まれる離型剤ワックスの量は、変性体樹脂 100 重量部に対して $33 \sim 1,000$ 重量部、好ましくは $50 \sim 300$ 重量部の割合である。トナー中に含まれる全ワックスのうち、 80 重量%以上、好ましくは、 90 重量%以上が変性体樹脂中に含有されることが好ましい。

本発明のトナーの場合、離型剤ワックスがトナー粒子の表面近傍に存在する場合でも、従来のトナー粒子の場合とは異なり、従来のトナー粒子表面に存在する場合に見られる各種の問題は起きにくいため、ワックスの分散径を比較的大きくすることができる。その結果、ワックスをトナー表面から容易にしみ出しやすくして離型効果を高くすることができる。

【0026】

また、変性体樹脂は、その樹脂中での分散径が大きいほど、離型剤ワックスを取り込み易く又は付着し易くトナー表面から離型剤ワックスを容易にしみ出し易く又は離脱し易くする。しかし、樹脂中の変性体樹脂の分散径が余りにも大きくなると、それに内包されているワックスの分散系も大きくなる傾向を示す。

樹脂中の変性体樹脂の分散径は、その長軸の長さで、0.1～2.5 μm 、好ましくは0.3～2.0 μm である。さらに好ましくは、0.3から1.5 μm である。長軸径が2.5 μm を越える変性体樹脂粒子は、樹脂中に実質的に含まれないのが好ましい。それが樹脂中に含まれても、その長軸径が2.5 μm より大きい変性体樹脂粒子の割合は、個数%で、1%以下、好ましくはゼロ%にするのがよい。より好ましくは、長軸径2.5 μm を越える変性体樹脂粒子の割合は、個数%で、1%以下、より好ましくはゼロ%にするのがよい。

【0027】

本発明で用いる樹脂は、テトラヒドロフラン（THF）に不溶解の成分が存在することが好ましい。また、変性体樹脂は、THFに溶解性のものであることが好ましい。一般的に用いられ、光沢を発現し易い樹脂は、不溶解成分を実質的に含有しないものであったが、本発明のトナーは、その構造上から不溶解成分を含有しても光沢を充分に発現させることができるものである。

バインダー樹脂のTHF可溶分によるGPCの重量平均分子量（Mw）は、1万～5万であることが好ましい。不溶解成分を含んでいるが、このような分子量のバインダー樹脂を用いることにより、適度の光沢を有するカラートナーを得ることが可能となる。フルカラー画像は、色再現性の面からその光沢は10%以上であることが好ましいが、このような光沢を与えるトナーは、従来はTHF不溶解分を含まない、実質的にTHF溶解性のものであったが、本発明ではTHF不溶解成分を含み、重量平均分子量（Mw）が5万以下、より好ましくは3万以下のバインダー樹脂を用いることにより、十分なホットオフセット性を維持しながら低温定着との両立を図ることができる。また、バインダー樹脂の重量平均分子量（Mw）が5万を越えると、得られるトナーの定着性が不十分なものとなる。なお、THF不溶解分量は、5%～30%がホットオフセット性と低温定着性

を両立させる範囲として最適であり、ここで、5%未満だとホットオフセット性が劣り、30%を越えると低温定着性の悪化が見られた。

【0028】

本発明における THF 不溶解成分の測定は次のように行なった。トナー 1.0 g を秤量し、これに THF 50 g を加えて 20℃ で 24 時間静置する。これを JIS 規格 (P 3801) 5 種 C の定量ろ紙を用いて常温でろ過する。乾燥後ろ紙残渣を秤量し、用いたトナーとろ紙残渣の比 (重量%) で表わす。ろ紙残渣の中には、顔料などの固形物や、ワックスが THF に不溶であればワックスなどが存在するので、熱分析により別途求める。

【0029】

また、THF 溶解成分による GPC を用いた分子量は、次のように求められる。40℃ のヒートチャンバー内でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに、溶媒として THF を毎分 1 ml の流速で流し、試料濃度として 0.05 ~ 0.6 重量% に調整したトナー母体の THF 試料溶液を 200 μ l 注入して測定する。THF 試料溶液は注入前に 0.45 μ m の液クロ用フィルターで、THF 不溶成分を除去する。トナーの試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作製用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co. あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^2 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものを用い、少なくとも 10 点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また検出器には RI (屈折率) 検出器を用いる。

結着樹脂の Tg は、理学電機社製の R i g a k u T H R M O F L E X T G 8 1 1 0 により、昇温速度 10℃/min の条件にて測定される。

【0030】

また、本発明では、少なくとも結着樹脂、該結着樹脂と非相溶の離型剤および着色剤からなる電子写真用カラートナーにおいて、結着樹脂と着色剤の混合物を予め有機溶剤と共に混練させることにより、初期的に結着樹脂と着色剤が十分に

付着した状態となって、分散が効果的に行なわれる条件になり、結着樹脂中での着色剤の分散が良好で、着色剤の分散径が小さくなり、良好な透明性が得られる。

【0031】

混練されるバインダー樹脂としては、変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【0032】

前記の結着樹脂と着色剤の混合物を予め有機溶剤と共に混練させる具体的な方法としては、例えば、結着樹脂、着色剤及び有機溶剤を、ヘンシェルミキサー等のブレンダーにて混合した後、得られた混合物を二本ロール、三本ロール等の混練機により、結着樹脂の溶融温度よりも低い温度で混練して、サンプルを得る。

また、有機溶剤としては、結着樹脂との溶解性を考慮しながら、一般的なものを使用できるが、特に、アセトン、トルエン、ブタノン等が、着色剤の分散性の

面から好ましい。この製法によると、得られるカラートナーに含有される着色剤粒子の粒径が小さくなるばかりでなく、該粒子の分散状態の均一性が高くなるため、OHPによる投影像の色の再現性がより一層良くなる。さらに、結着樹脂とは非相溶の離型剤が結着樹脂中に分散されているため、定着時に離型剤がトナー表面からしみ出して、定着部材にオイルを塗布しない状態においても、十分な耐オフセット性を有する。ここで、離型剤が結着樹脂に相溶する場合には定着時の離型剤のしみ出し効果がなくなり、オフセットが発生しやすくなる。

【0033】

さらに、本発明で用いられるトナー中の化合物（I）の個数平均径は $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、好ましくは $0.4\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下が望ましい。

トナー中の化合物（I）の個数平均径が $0.5\mu\text{m}$ より大きいときには、顔料の分散性が十分なレベルには到らず、これでは特定の樹脂と、特定の粒径を有する着色剤を用いても目的とする透明性は得られない。

基本的に $0.1\mu\text{m}$ より小さい微小粒径の着色剤は、光の反射、吸収特性に悪影響を及ぼさないと考えられる。 $0.1\mu\text{m}$ 未満の着色剤の粒子は良好な色再現性と、定着画像を有するOHPシートの透明性に貢献する。一方、 $0.5\mu\text{m}$ より大きな粒径の着色剤が多く存在していると、どうしてもOHPシートの投影画像の明るさ及び彩かさが低下する傾向がある。

さらに、 $0.5\mu\text{m}$ より大きな粒径の着色剤が多く存在していると、トナー粒子表面から着色剤が脱離し、カブリ、ドラム汚染、クリーニング不良といった種々の問題を引き起こしやすい。さらにこのようなトナーを二成分系現像剤として用いるときは、キャリア汚染といった問題も引き起こし、多数枚耐久において安定した画像が得られにくい。当然良好な色再現性も望めないし、均一な帯電性も得られにくい。

【0034】

(D_v/D_n (重量平均粒径／個数平均粒径の比))

さらに、本発明のトナーにおいて、その粒径は特に制約されないが、細線再現性にすぐれた高画質を得る点からは、重量平均粒径(D_v)で、 $2.5\sim 8.0$

μm 、好ましくは $3.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$ が良い。また、個数平均粒径 (D_n) との比 (D_v/D_n) が 1.25 以下、好ましくは $1.10 \sim 1.25$ である乾式トナーにより、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行なわれても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。また、一成分現像剤として用いた場合において、トナーの収支が行なわれても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するためのブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像が得られた。

【0035】

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さいほど、高解像で高画質の画像を得るために有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも重量平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化するためのブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。

【0036】

また、これらの現象は微粉の含有率が本発明の範囲より多いトナーにおいても同様である。逆に、トナーの粒子径が本発明の範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行なわれた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、重量平均粒子径／個数平均粒子径が 1.25 よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

【0037】

(ウレア変性ポリエステル)

ウレア結合で変性されたポリエステル (i) としては、イソシアネート基を有

するポリエステルプレポリマー (A) とアミン類 (B) との反応物などが挙げられる。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) としては、ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート (3) と反応させたものなどが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基 (アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0038】

ポリオール (1) としては、ジオール (1-1) および3価以上のポリオール (1-2) が挙げられ、(1-1) 単独、または (1-1) と少量の (1-2) の混合物が好ましい。ジオール (1-1) としては、アルキレングリコール (エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサングリコールなど) ; アルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど) ; 脂環式ジオール (1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど) ; ビスフェノール類 (ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど) ; 上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物; 上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール (1-2) としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール (グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど) ; 3価以上のフェノール類 (トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど) ; 上記3価以上のポリフェノール

類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0039】

ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)および3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、および(2-1)と少量の(2-2)の混合物が好ましい。ジカルボン酸(2-1)としては、アルケニレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸(2)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてポリオール(1)と反応させてもよい。

【0040】

ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1～1/1、好ましくは1.5/1～1/1、さらに好ましくは1.3/1～1.02/1である。

【0041】

ポリイソシアネート(3)としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど)；脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど)；芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど)；芳香脂肪族ジイソシアネート(α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど)；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクトムなどでブロックしたもの；およびこれ

ら2種以上の併用が挙げられる。

【0042】

ポリイソシアネート(3)の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1～1/1、好ましくは4/1～1.2/1、さらに好ましくは2.5/1～1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を越えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のポリイソシアネート(3)構成成分の含有量は、通常0.5～40重量%、好ましくは1～30重量%、さらに好ましくは2～20重量%である。0.5重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を越えると低温定着性が悪化する。

【0043】

イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中の1分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5～3個、さらに好ましくは、平均1.8～2.5個である。1分子あたり1個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0044】

アミン類(B)としては、ジアミン(B1)、3価以上のポリアミン(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、およびB1～B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)などが挙げられる。ジアミン(B1)としては、芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)；脂環式ジアミン(4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；および脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)などが挙げられる。3価以上のポリアミン(B2)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール(B3)としては、エタノ

ールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン (B4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸 (B5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1～B5のアミノ基をブロックしたもの (B6) としては、前記B1～B5のアミン類とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類 (B) のうち好ましいものは、B1およびB1と少量のB2の混合物である。

【0045】

さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの (ケチミン化合物) などが挙げられる。

【0046】

アミン類 (B) の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のイソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と、アミン類 (B) 中のアミノ基 $[\text{NH}_x]$ の当量比 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$ として、通常 $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$ が2を越えたり $1/2$ 未満では、ウレア変性ポリエステル (i) の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル (i) 中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常 $100/0 \sim 10/90$ であり、好ましくは $80/20 \sim 20/80$ 、さらに好ましくは、 $60/40 \sim 30/70$ である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0047】

本発明のウレア変性ポリエステル (i) は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。ウレア変性ポリエステル (i) の重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万～1,000万、さらに好ましくは3万～100万であ

る。1万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレア変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル (ii) を用いる場合は特
に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子
量でよい。(i) 単独の場合は、数平均分子量は、通常20,000以下、好ま
しくは1,000~10,000、さらに好ましくは2,000~8,000で
ある。20,000を越えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の
光沢性が悪化する。

【0048】

(未変性ポリエステル)

本発明においては、前記ウレア結合で変性されたポリエステル (i) 単独使用
だけでなく、この (i) と共に、変性されていないポリエステル (ii) をトナー
バインダー成分として含有させることもできる。(ii) を併用することで、低温
定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ま
しい。(ii) としては、前記 (i) のポリエステル成分と同様なポリオール (1
) とポリカルボン酸 (2) との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも (i)
と同様である。また、(ii) は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以
外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されて
いてもよい。(i) と (ii) は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性
、耐ホットオフセット性の面で好ましい。したがって、(i) のポリエステル成
分と (ii) は類似の組成が好ましい。(ii) を含有させる場合の (i) と (ii)
の重量比は、通常5/95~80/20、好ましくは5/95~30/70、さ
らに好ましくは5/95~25/75、特に好ましくは7/93~20/80で
ある。(i) の重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するととも
に、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0049】

(ii) のピーク分子量は、通常1,000~30,000、好ましくは1,5
00~10,000、さらに好ましくは2,000~8,000である。1,0
00未満では耐熱保存性が悪化し、10,000を越えると低温定着性が悪化す
る。(ii) の水酸基価は5以上であることが好ましく、さらに好ましくは10~

120、特に好ましくは20～80である。5未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。(ii)の酸価は通常1～30、好ましくは5～20である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。

【0050】

本発明において、トナーバインダーのガラス転移点(T_g)は通常50～70℃、好ましくは55～65℃である。50℃未満ではトナーの高温保管時のブロッキングが悪化し、70℃を越えると低温定着性が不十分となる。ウレア変性ポリエステル樹脂の共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。トナーバインダーの貯蔵弾性率としては、測定周波数20Hzにおいて10,000 dyne/cm²となる温度($T_{G'}$)が、通常100℃以上、好ましくは110～200℃である。100℃未満では耐ホットオフセット性が悪化する。トナーバインダーの粘性としては、測定周波数20Hzにおいて1,000ポイズとなる温度(T_η)が、通常180℃以下、好ましくは90～160℃である。180℃を越えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、 $T_{G'}$ は T_η より高いことが好ましい。言い換えると $T_{G'}$ と T_η の差($T_{G'} - T_\eta$)は0℃以上が好ましい。さらに好ましくは10℃以上であり、特に好ましくは20℃以上である。差の上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、 T_η と T_g の差は0～100℃が好ましい。さらに好ましくは10～90℃であり、特に好ましくは20～80℃である。

【0051】

(離型剤)

また、トナーバインダー、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。本発明のワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス(ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど)；長鎖炭化水素(パラフィンワックス、サゾールワックスなど)；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル(カルナバ

ワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオールジステアレートなど) ; ポリアルカノールエステル (トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど) ; ポリアルカン酸アミド (エチレンジアミンジベヘニルアミドなど) ; ポリアルキルアミド (トリメリット酸トリステアリルアミドなど) ; およびジアルキルケトン (ジステアリルケトンなど) などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。

【0052】

本発明においては、特にエステル系ワックス、脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス、モンタンワックス及び酸化ライスワックスを単独又は組み合わせて使用することができる。エステル系ワックスについては、特に分岐構造を有するものが離型効果が高く、好ましく用いることができる。カルナウバワックスとしては、微結晶のものが良く、酸価が5以下であり、トナーバインダー中に分散したときの粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の粒径であるものが好ましい。モンタンワックスについては、一般に鉱物より精製されたモンタン系ワックスを指し、カルナウバワックス同様、微結晶であり、酸価が5~14であることが好ましい。酸化ライスワックスは、米ぬかワックスを空気酸化したものであり、その酸価は10~30が好ましい。各ワックスの酸価が各々の範囲未満であった場合、低温定着温度が上昇し低温定着化が不十分となる。逆に酸価が各々の範囲を越えた場合、コールドオフセット温度が上昇し低温定着化が不十分となる。ワックスの添加量としては、バインダー樹脂100重量部に対して1~15重量部、好ましくは3~10重量部の範囲で用いられる。1重量部未満では、その離型効果が薄く所望の効果が得られにくい。また15重量部を越えた場合はキャリアへのスペントが顕著になる等の問題が生じた。

【0053】

なお、前記トナー中のワックス量は、トナーの製造に際して加えられるワックス量と、グラフト重合体樹脂 (即ち変性体樹脂、以下同) 中に含まれるワックス

量との合計量を意味する。また、前記バインダー樹脂には、トナーの製造に際して加えられるバインダー樹脂の他、変性体樹脂及び変性体樹脂に含まれるビニルポリマー樹脂が包含される。本発明で云うバインダー樹脂は、このような混合樹脂を意味するものである。

【0054】

本発明のワックスの融点は、通常40～160℃であり、好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～90℃である。融点が40℃未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160℃を越えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの熔融粘度は、融点より20℃高い温度での測定値として、5～1,000cpsが好ましく、さらに好ましくは10～100cpsである。1,000cpsを越えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。トナー中のワックスの含有量は通常0～40重量%であり、好ましくは3～30重量%である。

【0055】

(帯電制御剤)

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよいが、有色材料を用いると色の変化が起こるため、無色、白色に近い材料が好ましい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えば、トリフェニルメタン系染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的には第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-

147（日本カーリット社製）、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシ基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0056】

本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2～5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練した後溶解分散させることもできるし、有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えても良いし、トナー表面にトナー粒子作製後固定化させてもよい。

【0057】

（樹脂微粒子）

本発明ではトナーに樹脂微粒子を添加してもよい。使用される樹脂微粒子は、水性分散体を形成しうる樹脂であればいかなる樹脂も使用でき、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよいが、例えばビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。樹脂微粒子としては、上記の樹脂を2種以上併用しても差し支えない。このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体を得られやすい点から、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びそれらの併用が好ましい。

【0058】

ビニル系樹脂としては、ビニル系モノマーを単独重合また共重合したポリマーで、例えば、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、（メタ）アクリル酸ーアクリル酸エステル重合体、スチレンーアク

リロニトリル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0059】

（外添剤）

本発明で得られた着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ m}\mu \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ m}\mu \sim 500\text{ m}\mu$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5重量%であることが好ましく、特に0.01～2.0重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

【0060】

この他、高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

【0061】

このような流動化剤は表面処理を行なって、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

【0062】

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニン

グ性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることもできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、重量平均粒径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ のものが好ましい。

【0063】

(製造方法)

トナーバインダーは以下の方法などで製造することができる。ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、 $150 \sim 280^\circ\text{C}$ に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。

次いで $40 \sim 140^\circ\text{C}$ にて、これにポリイソシアネート (3) を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー (A) を得る。さらに (A) にアミン類 (B) を $0 \sim 140^\circ\text{C}$ にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステルを得る。(3) を反応させる際および (A) と (B) を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤 (トルエン、キシレンなど) ; ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) ; エステル類 (酢酸エチルなど) ; アミド類 (ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど) およびエーテル類 (テトラヒドロフランなど) などのイソシアネート (3) に対して不活性なものが挙げられる。ウレア結合で変性されていないポリエステル (ii) を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で (ii) を製造し、これを前記 (i) の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

【0064】

本発明の乾式トナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されることはない。

(水系媒体中でのトナー製造法)

本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール (メタノール、イ

ソプロパノール、エチレングリコールなど)、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類(メチルセルソルブなど)、低級ケトン類(アセトン、メチルエチルケトンなど)などが挙げられる。

トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するプレポリマー(A)からなる分散体を、アミン類(B)と反応させて形成しても良いし、あらかじめ製造したウレア変性ポリエステル(i)を用いても良い。水系媒体中でウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー(A)と他のトナー組成物材料である(以下トナー原料と呼ぶ)着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させるときに混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0065】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2~20 μ mにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1,000~30,000rpm、好ましくは5,000~20,000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1~5分である。分散時の温度としては、通常、0~150℃(加圧下)、好ましくは40~98℃である。高温なほうが、ウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0066】

ウレア変性ポリエステル (i) やプレポリマー (A) を含むトナー組成物材料 1 0 0 部に対する水系媒体の使用量は、通常 5 0 ~ 2, 0 0 0 重量部、好ましくは 1 0 0 ~ 1, 0 0 0 重量部である。5 0 重量部未満ではトナー組成物材料の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2, 0 0 0 重量部を越えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

【 0 0 6 7 】

プレポリマー (A) からウレア変性ポリエステル (i) を合成する工程は水系媒体中でトナー組成物材料を分散する前にアミン類 (B) を加えて反応させても良いし、水系媒体中に分散した後にアミン類 (B) を加えて粒子界面から反応を起こしても良い。この場合製造されるトナー表面に優先的にウレア変性ポリエステルが生成し、粒子内部で濃度勾配を設けることもできる。

【 0 0 6 8 】

トナー組成物材料が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ (アミノエチル) グリシン、ジ (オクチルアミノエチル) グリシンや N-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果を上げることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数 2 ~ 1 0 のフルオロアルキルカルボ

ン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[オメガフルオロアルキル(C6~C11)オキシ]-1-アルキル(C3~C4)スルホン酸ナトリウム、3-[オメガフルオロアルカノイル(C6~C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11~C20)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7~C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4~C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6~C10)-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6~C16)エチルリン酸エステルなどが挙げられる、

【0070】

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113（旭硝子社製）、フローラドFC-93、FC-95、FC-98、FC-129（住友3M社製）、ユニダインDS-101、DS-102、（タイキン工業社製）、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833（大日本インキ社製）、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、（トーケムプロダクツ社製）、フタージェントF-100、F150（ネオス社製）などが挙げられる。

【0071】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121（旭硝子社製）、フローラドFC-135（住友3M社製）、ユニダインDS-202（ダイキン工業社製）、メガファックF-150、F-824（大日本インキ社製）、エクトップEF-132（

トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。

【0072】

また水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いることができる。

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ピニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリ

ルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

【0073】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能なものを用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

【0074】

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長および／または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

さらに、トナー組成物材料の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが、除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組み合わせる用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマー(A)100部に対する溶剤の使用量は、通常0～300部、好ましくは0～100部、さらに好ましくは25～70部である。溶剤を使用した場合、伸長および／または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

伸長および／または架橋反応時間は、プレポリマー(A)の有するイソシアネート基構造とアミン類(B)の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分～40時間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常、0～

150℃、好ましくは40～98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0075】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合わせて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で充分目的とする品質が得られる。

【0076】

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行なわれた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行なっても良いが、液体中で行なうことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に進行するのが好ましい。

【0077】

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を

適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I 式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エア－圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などが挙げられる。

【0078】

（二成分用キャリア）

本発明のトナーを 2 成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア 100 重量部に対してトナー 1～10 重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径 20～200 μm 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素－ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコーン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径 1 μm 以下のものが好ましい。平均粒子径が 1 μm よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない 1 成分系の磁性トナーあるいは、非磁性トナーとしても用いることができる。

【0079】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

次に変性体樹脂等の結着樹脂成分のトナーの製造例を示す。

(変性体樹脂の製造例－1)

温度計および攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン：450部、ワックスとしての低分子量ポリエチレン（三洋化成工業（株）製 サンワックスLEL-400：軟化点128℃）：150部を入れ充分溶解し、窒素置換後、スチレン：594部、メタクリル酸メチル：255部、ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート：34.3部およびキシレン：120部の混合溶液を155℃で2時間で滴下し重合し、さらにこの温度で1時間保持した。次いで脱溶剤を行ない、平均エステル基濃度：13.2%、数平均分子量：3,300、重量平均分子量：12,000、ガラス転移点：65.2℃の変性体樹脂（a）を得た。

【0080】

(変性体樹脂の製造例－2)

温度計および攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン：450部、カルナウバワックス（東亜化成（株）製：軟化点75℃）：150部を入れ充分溶解し、窒素置換後、スチレン：594部、メタクリル酸メチル：255部、ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート：34.3部およびキシレン：120部の混合溶液を160℃で2時間で滴下し重合し、さらにこの温度で1時間保持した。次いで脱溶剤を行ない、平均エステル基濃度：13.2%、数平均分子量：3,400、重量平均分子量：12,300、ガラス転移点：64.8℃の変性体樹脂（b）を得た。

【0081】

(変性体樹脂の製造例－3)

温度計および攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン：450部、低分子量ポリエチレン（三洋化成工業（株）製 サンワックスLEL-400

: 軟化点 128℃) : 200部を入れ充分溶解し、窒素置換後、スチレン: 600部、アクリル酸ブチル: 200部、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート: 16.1部およびキシレン: 120部の混合溶液を 155℃で2時間で滴下し重合し、さらにこの温度で1時間保持した。次いで脱溶剤を行ない、平均エステル基濃度: 8.5%、数平均分子量: 5,300、重量平均分子量: 18,500、ガラス転移点: 52.0℃の変性体樹脂(c)を得た。

【0082】

(変性体樹脂の製造例-4)

温度計および攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン: 450部、低分子量ポリプロピレン(三洋化成工業(株)製 ビスコール440P: 軟化点 153℃) : 200部を入れ充分溶解し、窒素置換後、スチレン: 280部、メタクリル酸メチル: 520部、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート: 32.3部およびキシレン: 120部の混合溶液を 150℃で2時間で滴下し重合し、さらにこの温度で1時間保持した。次いで脱溶剤を行ない、平均エステル基濃度: 28.6%、数平均分子量: 3,300、重量平均分子量: 16,000、ガラス転移点: 58.8℃の変性体樹脂(d)を得た。

【0083】

(変性体樹脂の製造例-5)

温度計および攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン: 400部、低分子量ポリプロピレン(三洋化成工業(株)製 ビスコール440P: 軟化点 153℃) : 150部を入れ充分溶解し、窒素置換後、スチレン: 665部、アクリル酸ブチル: 185部、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート: 8.5部およびキシレン: 120部の混合溶液を 160℃で2時間で滴下し重合し、さらにこの温度で1時間保持した。次いで脱溶剤を行ない、平均エステル基濃度: 7.49%、数平均分子量: 8,300、重量平均分子量: 22,900、ガラス転移点: 60.5℃の変性体樹脂(e)を得た。

【0084】

(変性体樹脂の製造例-6)

温度計および攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン: 450部

、低分子量ポリプロピレン（三洋化成工業（株）製 ビスコール 440P：軟化点 153℃）：200部を入れ充分溶解し、窒素置換後、スチレン：200部、メタクリル酸メチル：600部、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート：32.3部およびキシレン：120部の混合溶液を 150℃で2時間で滴下し重合し、さらにこの温度で1時間保持した。次いで脱溶剤を行ない、平均エステル基準濃度：33.0%、数平均分子量：3,200、重量平均分子量：17,000、ガラス転移点：55.3℃の変性体樹脂（f）を得た。

【0085】

（変性体樹脂（ビニルポリマー）の製造例-7）

温度計および攪拌機の付いたオートクレーブ反応槽中に、キシレン：450部を入れ充分溶解し、窒素置換後、スチレン：700部、メタクリル酸メチル：300部、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート：34.3部およびキシレン：120部の混合溶液を 155℃で2時間で滴下し重合し、さらにこの温度で1時間保持した。次いで脱溶剤を行ない、平均エステル基準濃度：13.2%、数平均分子量：3,500、重量平均分子量：9,100、ガラス転移点：68.8℃のビニルポリマー（g）を得た。

【0086】

<有機微粒子エマルジョンの合成>

（製造例1）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水：683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノール RS-30：三洋化成工業製）：11部、スチレン：138部、メタクリル酸：138部、過硫酸アンモニウム：1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液：30部を加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液1〕を得た。〔微粒子分散液1〕を LA-920 で測定した体積平均粒径は、0.14 μmであった。〔微粒子分散液1〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した

。該樹脂分の T_g は 152°C であった。

【0087】

<水相の調整>

(製造例 2)

水：990部、[微粒子分散液1]：83部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.5%水溶液(エレミノールMON-7：三洋化成工業製)：37部、酢酸エチル：90部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを[水相1]とする。

【0088】

<低分子ポリエステルの合成>

(製造例 3)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物：229部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド3モル付加物：529部、テレフタル酸：208部、アジピン酸：46部およびジブチルチンオキサイド：2部を入れ、常圧で 230°C で8時間反応し、さらに $10\sim 15\text{ mmHg}$ の減圧で5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸：44部を入れ、 180°C 、常圧で2時間反応し、[低分子ポリエステル1]を得た。[低分子ポリエステル1]は、数平均分子量2,500、重量平均分子量6,700、 T_g 43°C 、酸価25であった。

【0089】

<中間体ポリエステルの合成>

(製造例 4)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物：682部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物：81部、テレフタル酸：283部、無水トリメリット酸：22部およびジブチルチンオキサイド：2部を入れ、常圧で 230°C で8時間反応し、さらに $10\sim 15\text{ mmHg}$ の減圧で5時間反応した[中間体ポリエステル1]を得た。[中間体ポリエステル1]は、数平均分子量2,100、重量平均分子量9,500、 T_g 55°C 、酸価0.5、水酸基価51であった。

【0090】

次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル1]：410部、イソホロンジイソシアネート：89部、酢酸エチル：500部を入れ100℃で5時間反応し、[プレポリマー1]を得た。[プレポリマー1]の遊離イソシアネート重量%は、1.53%であった。

【0091】

<ケチミンの合成>

(製造例5)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン：170部とメチルエチルケトン：75部を仕込み、50℃で5時間反応を行ない、[ケチミン化合物1]を得た。[ケチミン化合物1]のアミン価は418であった。

【0092】

以下に実施例における評価の方法及び条件を示す。

①光沢度

(a) 定着ローラをPFAチューブ被覆ローラに交換し、シリコンオイル塗布装置を除去したリコー製カラー複写機プリテール650改造機を用いて、 $1.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ のトナーが現像されるように調整を行ない、定着ローラ表面温度が160℃のときのベタ画像サンプルの光沢度を、日本電色工業株式会社製のグロスメーターを用いて、入射角度60°の条件で計測した。なお、転写紙はリコーフルカラーPPC用紙タイプ6000<70Wを用いた。この光沢度は、値の高い程、光沢があり、鮮明で色再現性に優れた画像を得るには、約10%以上の光沢度が必要である。

なお、定着ローラは、厚さ2mmのシリコンゴムに25 μm のPFAチューブを被覆しており、定着圧力は80Kgであり、ニップ幅は8mm、ニップの形状は定着ローラ側に凹んでいる。定着ローラのヒーター出力は650W、加圧ローラのヒーター出力は400Wを用いた。

【0093】

(b) リコー製プリンタ IPSIO8000を改造して本来の定着装置を取り外して、オイル塗布機構を除去した別の定着装置を取り付けられるようにし、

定着装置の設定温度を変えられるようにした。これに、(a)と同様に、 $1.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ のトナーが現像されるように調整を行ない、定着ローラ表面温度が 160°C のときのベタ画像サンプルの光沢度を、日本電色工業株式会社製のグロスメーターを用いて、入射角度 60° の条件で計測した。なお、転写紙はリコーフルカラーPPC用紙タイプ6000<70Wを用いた。この光沢度は、値の高い程、光沢があり、鮮明で色再現性に優れた画像を得るには、約10%以上の光沢度が必要である。

なお、使用する定着装置は図1に示すベルト加熱定着装置で、定着ローラがシリコン発泡体、加圧ローラの金属シリンダーがSUSで厚さ1mm、加圧ローラのオフセット防止層がPFAチューブ+シリコンゴムで厚さ1mm、加熱ローラが厚さ2mmのアルミ、ベルトの基体が $50 \mu\text{m}$ のポリイミド、ベルトのオフセット防止層が $15 \mu\text{m}$ のシリコンゴム、面圧 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、線速 200 mm/sec の構成のものを用いた。

【0094】

②オフセット性

光沢度の評価に用いたリコー製カラー複写機プリテール650改造機を用い、定着ローラの温度を 5°C ずつ変化させ、オフセットの発生し始める温度を測定した。なお、定着ローラには、オイルを塗布しない条件で評価を行ない、転写紙はリコーフルカラーPPC用紙タイプ6000<70Wを用いた。

評価結果は以下のように表わした。

- ◎：非常に高温までオフセットが発生せず非常に耐オフセット性に優れる。
- ：高温までオフセットが発生せずに耐オフセット性に優れる。
- △：耐オフセット性が不十分だが、微量のシリコンオイル($0.5 \sim 1 \text{ mg/A4}$ サイズ)を塗布すれば耐オフセット性は満足する。
- ×：低温からオフセットが発生し、微量のシリコンオイルを塗布しても耐オフセット性に劣る

【0095】

③転写性

光沢度の評価と同様の複写機を用い、転写紙に転写中に複写機を停止させ、中

間転写ベルト上に残存しているトナー量を目視で確認し以下のランク付けを行なった。

- ◎：転写残トナーが非常に少なく転写性に優れる。
- ：転写残トナーが少なく転写性に優れる。
- △：従来のワックス含有カラートナーと同等の転写性
- ×：転写残トナーが非常に多く転写性に劣る。

【0 0 9 6】

④耐久性

光沢度の評価と同様のプリンタ（b）を用い、画像面積 1 0 % のテストチャート を 5 万枚複写し現像剤の帯電量の低下度合いで評価した。

- ◎：帯電量の低下が非常に少なく耐久性に優れる。
- ：帯電量の低下が少なく耐久性に優れる。
- △：従来のワックス含有カラートナーと同等の耐久性
- ×：帯電量の低下が非常に多く耐久性に劣る。

【0 0 9 7】

⑤湿度に対する帯電の安定性

1 0 ℃／1 5 % R H 及び 3 0 ℃／9 0 % R H の条件で二成分現像剤を作製し、ブローオフ法で測定した帯電量の絶対値をそれぞれ L、H（ μ c / g）とすると、環境変動率は次式で表わされる。環境変動率は少なくとも 4 0 % 程度以下が望まれ、より好ましくは 2 0 % 以下である。

【0 0 9 8】

【数 1】

$$\text{環境変動率} = 2 (L - H) / (L + H) \times 1 0 0 \quad (\%)$$

【0 0 9 9】

表 1 における評価基準を以下に示す。

- ◎：環境変動率が 2 0 % 以下
- ：環境変動率が 2 1 ～ 4 0 %
- △：環境変動率が 4 1 ～ 7 0 %
- ×：環境変動率が 7 1 % 以上

【0100】

⑥細線再現性

各現像剤に関して、画像評価テストを行ない、細線再現性について官能評価試験により以下の判定基準により5段階に評価した。

優：◎、良：○、□：普通、△：悪い、×：最悪

【0101】

(実施例1)

<油相の作製>

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル1]：578部、合成エステルWAX：90部、変性体樹脂a：180部、CCA（サリチル酸金属錯体E-84：オリエント化学工業）：22部、酢酸エチル：947部を仕込み、攪拌下80℃に昇温し、80℃のまま5時間保持した後、1時間で30℃に冷却した。次いで容器にC.I. Pigment Red 122（Magenta R：東洋インキ製）：300部、酢酸エチル：500部を仕込み、1時間混合し[原料溶解液1]を得た。

【0102】

[原料溶解液1]：1324部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコムル、アイメックス社製）を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、顔料、WAXの分散を行なった。次いで、[低分子ポリエステル1]の65%酢酸エチル溶液：1,324部加え、上記条件のビーズミルで1パスし、[顔料・WAX分散液1]を得た。[顔料・WAX分散液1]の固形分濃度（130℃、30分）は50%であった。

【0103】

<乳化⇒脱溶剤>

[顔料・WAX分散液1]：664部、[プレポリマー1]：139部、[ケチミン化合物1]：5.9部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で5,000rpmで1分間混合した後、容器に[水相1]：1,200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000rpmで20分間混合し[乳化スラ

リー 1] を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー 1] を投入し、30℃で8時間脱溶剤した後、45℃で4時間熟成を行ない、[分散スラリー 1] を得た。

【0104】

<洗浄⇒乾燥>

[乳化スラリー 1] : 100部を減圧濾過した後、

①: 濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。

②: ①の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液: 100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで30分間）した後、減圧濾過した。

③: ②の濾過ケーキに10%塩酸: 100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。

④: ③の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過する操作を2回行ない[濾過ケーキ1]を得た。

[濾過ケーキ1] を循風乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75μmメッシュで篩った後、トナー粒子: 100部に疎水性シリカ（ヘキサメチルジシラザン表面処理品、比表面積: 200m²/g）: 0.5部と、疎水化ルチル型酸化チタン（イソブチルトリメトキシシラン表面処理品、平均一次粒子径: 0.02μm）: 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、トナーaを得た。このトナーのTHF不溶解成分は10%，THF溶解成分のGPCによる分子量M_wは、約18,000であった。このトナーの画像光沢を前記（a）の装置で確認したところ、光沢度23%とカラートナーとして適した光沢が得られ、前記（b）の装置で確認したところ光沢度15%であった。

【0105】

（実施例2）

<MBの合成>

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物:319部、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物:449部、テレフタル酸:243部、アジピン酸:53部およびジブチルチンオキサイド:2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸:7部を入れ、180℃、常圧で2時間反応し、[MB用ポリエステル1]を得た。[MB用ポリエステル1]は、数平均分子量1,900、重量平均分子量6,100、Tg43℃、酸価1.1であった。

水:30部、C.I. Pigment Red 122 (Magenta R:東洋インキ製):40部、[MB用ポリエステル1]:60部を加え、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)で混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。混合物を2本ロールを用いて130℃で45分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、[マスターバッチ1]を得た。

【0106】

<油相の作製>

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル1]:378部、合成エステルWAX:90部、変性体樹脂a:180部、CCA(サリチル酸金属錯体E-84:オリエント化学工業):22部、酢酸エチル:947部を仕込み、攪拌下80℃に昇温し、80℃のまま5時間保持した後、1時間で30℃に冷却した。次いで容器に[マスターバッチ1]:500部、酢酸エチル:500部を仕込み、1時間混合し[原料溶解液2]を得た。

[原料溶解液2]:1,324部を容器に移し、ビーズミル(ウルトラビスコムル、アイメックス社製)を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、WAXの分散を行なった。次いで、[低分子ポリエステル1]の65%酢酸エチル溶液:1324部を加え、上記条件のビーズミルで1パスし、[顔料・WAX分散液2]を得た。[顔料・WAX分散液2]の固形分濃度(130℃、30分)は50%であった。

【0107】

<乳化⇒脱溶剤>および<洗浄⇒乾燥>

〔顔料・WAX分散液1〕を〔顔料・WAX分散液2〕に変える以外は実施例1と同様にしてトナーbを得た。

【0108】

(実施例3)

顔料・WAX分散液と水相を混合して乳化スラリーを得る際、回転数13,000rpmのTKホモミキサーで混合する時間を20分から10分に変えること以外は実施例2と同様にして、トナーcを得た。

【0109】

(実施例4)

顔料・WAX分散液と水相を混合して乳化スラリーを得る際、回転数13,000rpmのTKホモミキサーで混合する時間を20分から45分に変えること以外は実施例2と同様にして、トナーdを得た。

【0110】

(比較例1)

ポリエステル樹脂	100部
----------	------

(重量平均分子量5,900、Tg63℃、THF不溶解12%)

合成エステルワックス	4部
------------	----

マスターバッチ1	12部
----------	-----

ステアリン酸亜鉛塩	2部
-----------	----

以上の処方で2軸エクストルuderを用いて100℃で混練し、粉碎、分級しトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子：100部に疎水性シリカ（ヘキサメチルジシラザン表面処理品、比表面積：200m²/g）：0.5部と、疎水化ルチル型酸化チタン（イソブチルトリメトキシシラン表面処理品、平均一次粒子径：0.02μm）：0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明の比較トナーeを得た。なお、このトナーのTHF不溶解成分は8%、THF溶解成分のGPCによる分子量Mwは、約19,000であった。評価結果を表1に示す。

【0111】

(実施例 5)

実施例 1 の中のポリエステル樹脂 A を、ポリエステル樹脂 B (THF 不溶解分 : 10 重量%、 M_w : 100,000、 T_g 65℃、 T_m 145℃、SP 値 10.7) に変えた以外は実施例 2 と同様にしてトナー f を得た。

【0112】

(実施例 6)

実施例 1 の中の変性体樹脂 a を変性体樹脂 b に変えた以外は、実施例 2 と同様にトナー g を作製した。

【0113】

(実施例 7)

実施例 1 の中の変性体樹脂 a を変性体樹脂 c に変えた以外は、実施例 2 と同様にトナー h を作製した。

【0114】

(実施例 8)

実施例 1 の中の変性体樹脂 a を変性体樹脂 d に変えた以外は、実施例 2 と同様にトナー i を作製した。

【0115】

(実施例 9)

実施例 1 の中の合成エステルワックスを脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス (M_p 82℃) 5 部に変えた以外は、実施例 2 と同様にトナー j を作製した。

【0116】

(実施例 10)

実施例 1 の中の合成エステルワックスを低分子量ポリエチレン (M_p 92℃) 5 部に変えた以外は、実施例 2 と同様にトナー k を作製した。

【0117】

(実施例 11)

実施例 1 の中の変性体樹脂 a の割合 180 部を 90 部に変えた以外は、実施例 2 と同様にトナー l を作製した。

【0118】

(実施例 1 2)

実施例 1 の中の変性体樹脂 a の割合 1 8 0 部を 5 . 4 部に変えた以外は、実施例 1 と同様にトナー m を作製した。

【 0 1 1 9 】

(実施例 1 3)

実施例 1 の中の変性体樹脂 1 8 0 部を 2 7 0 部に変えた以外は、実施例 1 と同様にトナー n を作製した。

【 0 1 2 0 】

(比較例 2)

実施例 1 の中の変性体樹脂 a を変性体樹脂 e に変えた以外は、実施例 2 と同様に比較トナー o を作製した。

【 0 1 2 1 】

(比較例 3)

実施例 1 の中の変性体樹脂 a を変性体樹脂 f に変えた以外は、実施例 2 と同様にトナー p を作製した。

【 0 1 2 2 】

(比較例 4)

実施例 1 の中の変性体樹脂 a を変性体樹脂 g に変えた以外は、実施例 2 と同様にトナー q を作製した。

【 0 1 2 3 】

(比較例 5)

実施例 1 の変性体樹脂 a を除いた以外は実施例 1 と同様なトナーを作製し、トナー母体 p を得た。このトナー r の断面を透過型電子顕微鏡で観察したところ、ワックスが樹脂と非相溶で海島状の相分離構造を有し、ワックスの分散粒径の長軸が 3 μ m と大きいものが多数見られた。更に添加剤についても実施例 2 と同様なものを添加した。

このトナーの色特性を光沢度を測定する複写機 (a) を用い OHP 用紙 [TYPE PPC-DX (リコーエレメックス社製)] を用いた以外は光沢度と同様にサンプルを作製し、ヘーズ度 [全光線透過率に対する拡散光透過率の割合 (曇

り度または曇価とも言われている)] を測定したところ、実施例のトナーに比べて40%と悪く、実施例のトナーは、全て30%以下と良好であった。

表1に各トナー／現像剤の評価結果を示す。

【0124】

【表1】

	粒径分布		光沢度(%)		オフセット性	転写性	耐久性	帯電安定性	細線再現性
	Dv(μ m)	Dv/Dn	(a)	(b)					
実施例1	6.1	1.16	23	15	○～◎	○～◎	○～◎	○	◎
実施例2	6.0	1.14	25	16	○～◎	○～◎	○～◎	○	○
実施例3	4.5	1.12	27	18	○～◎	○～◎	○～◎	◎	◎
実施例4	8.7	1.27	22	14	○～◎	○～◎	○～◎	◎	◎
実施例5	6.1	1.14	16	10	○～◎	○	○～◎	◎	◎
実施例6	6.1	1.15	21	12	○～◎	○	○～◎	○	◎
実施例7	6.0	1.16	23	18	○～◎	○～◎	○～◎	◎	◎
実施例8	6.2	1.14	26	17	○～◎	○	○	○	◎
実施例9	6.1	1.14	29	16	◎	○～◎	○～◎	○	◎
実施例10	6.0	1.13	26	14	○	○～◎	○～◎	○	◎
実施例11	6.1	1.13	29	18	○～◎	○～◎	○～◎	○	◎
実施例12	6.2	1.14	30	20	○～◎	○	○	○	◎
実施例13	6.1	1.14	22	14	○～◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	6.1	1.13	8	4	○～◎	△	△～○	△～○	◎
比較例2	6.1	1.13	26	16	○～◎	△	△～○	×	◎
比較例3	6.1	1.14	29	20	○～◎	△	△～○	○	◎
比較例4	6.1	1.14	21	14	○～◎	△	△	○	◎
比較例5	6.1	1.14	27	18	◎	△	△	△	◎

【0125】

【発明の効果】

以上、詳細且つ具体的な説明により明らかなように、本発明によって、適度な画像光沢があり色再現性に優れ、定着ローラに離型オイルを塗布しない、あるいはオイル塗布量をごく微量とした定着方法でも十分なオフセット防止性があると同時に、転写性、耐久性、湿度に対する帯電の安定性に優れたカラートナーを提供することができる。また、定着のウェイト時間が短いベルト加熱定着方式を用いても適度な画像光沢があり、色再現性に優れ、定着ローラに離型オイルを塗布しない、あるいはオイル塗布量をごく微量とした定着方法でも十分なオフセット防止性があると同時に、転写性、耐久性、湿度に対する帯電の安定性に優れたカラートナーを提供できる。

さらに、本発明により、本発明のトナーを具備したトナー容器及びその容器が装着された画像形成装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

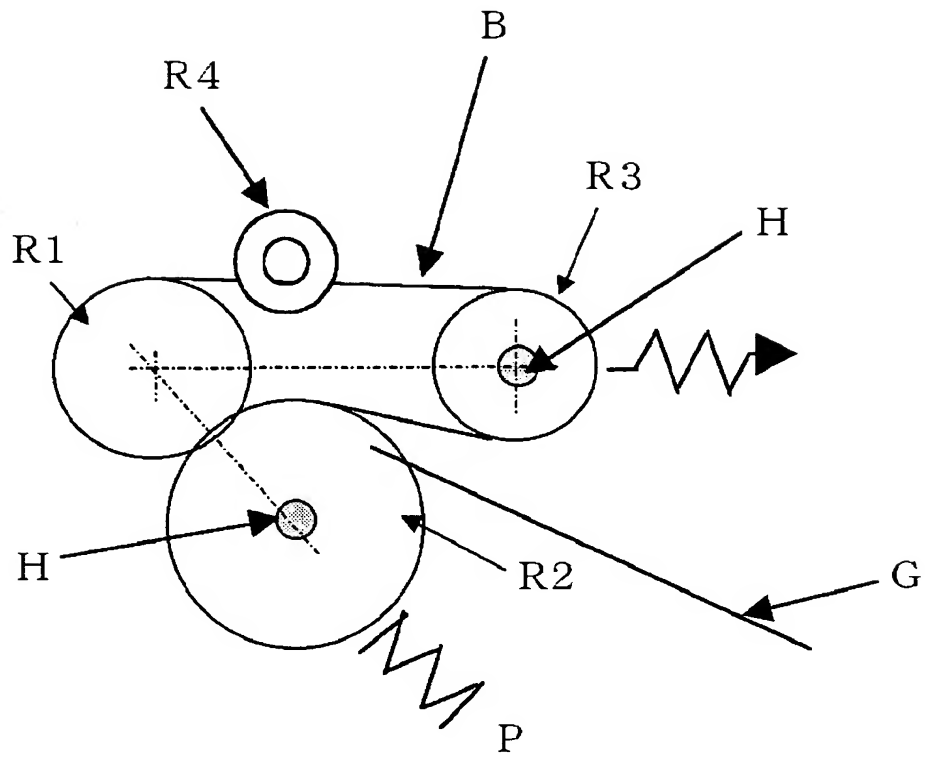
ベルト定着装置を示す説明図である。

【符号の説明】

- R 1 定着ローラ
- R 2 加圧ローラ
- R 3 加熱ローラ
- R 4 オイル塗布ローラ
- B 定着ベルト
- P 加圧バネ
- G ガイド
- H 加熱源

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 適度な画像光沢を与えるとともに色再現性に優れ、定着ローラに離型オイルを塗布しない、あるいはオイル塗布量をごく微量とした定着方法でも十分なオフセット防止性があると同時に、転写性、耐久性、湿度に対する帯電の安定性に優れたカラートナー、該トナーを用いる画像形成装置及び該トナーを充填したトナー容器を提供すること。また、定着部が所定温度に達するまでのウエイト時間が短いベルト加熱定着を用いても、適度な画像光沢があり色再現性に優れ、離型オイルを塗布しない、あるいはオイル塗布量をごく微量とした定着方法でも十分なオフセット防止性があると同時に転写性、耐久性、湿度に対する帯電の安定性に優れたカラートナー、該トナーを用いる画像形成装置及び該トナーを充填したトナー容器を提供すること。

【解決手段】 有機溶媒中にウレア結合し得る変性ポリエステル系樹脂を含むトナー組成物材料を離型剤を含む水系媒体中に溶解させ、水系媒体中で重付加反応させ、この分散液の溶媒を除去、洗浄して得られる離型剤を含有したトナーであって、バインダー樹脂中に前記離型剤を含有する変性体樹脂が非溶解状態で分散され、かつ該変性体樹脂は、少なくとも離型剤の一部が平均エステル基濃度 8～30 重量%のビニルモノマーで変性されていることを特徴とする画像形成用カラートナー。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 2 - 2 4 4 4 9 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 4 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 4 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
 氏 名 株式会社リコー

2. 変更年月日 2 0 0 2 年 5 月 1 7 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
 氏 名 株式会社リコー